

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11218610 A**(43) Date of publication of application: **10 . 08 . 99**

(51) Int. Cl.

G02B 5/30
C08J 5/18
C09B 31/20
G02B 1/08

(21) Application number: **10032407**(22) Date of filing: **30 . 01 . 98**(71) Applicant: **NIPPON KAYAKU CO LTD**

(72) Inventor: **OISO SHOJI**
ISHII KUMIKO
MATSUSHITA YOSHIAKI

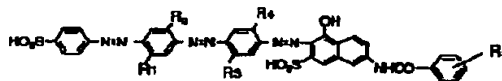
(54) **NEW POLARIZING FILM**

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high performance polarizing film having excellent polarizing performance and humidity resistance and heat resistance by using a polyvinylalcohol polarizing film containing a specified water-soluble dye or its copper complex dye.

SOLUTION: This film consists of a polyvinylalcohol polarizing film containing a water-soluble dye expressed by the formula as a free acid or its copper complex dye. In the formula, R_1 to R_4 are methyl groups or methoxy groups, and R_1 and R_3 are same groups and R_2 and R_4 are same groups. When R_1 and R_3 are methoxy groups, R_2 and R_4 are also methoxy groups, R_5 is a hydrogen atom or nitro or amino group. It is preferable that the polarizing film contains at least one kind of org. dye except for the compd. expressed by the formula. By incorporating other org. dyes, the obtd. polarizing film is in a neutral color (gray) and has excellent polarizing performance and excellent moisture resistance and heat resistance. The water-soluble dye expressed by the formula can be easily produced by a normal method of azo dyes.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-218610

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.⁸

G 0 2 B 5/30

C 0 8 J 5/18

C 0 9 B 31/20

G 0 2 B 1/08

識別記号

C E X

F I

G 0 2 B 5/30

C 0 8 J 5/18

C 0 9 B 31/20

G 0 2 B 1/08

C E X

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-32407

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月30日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見 1丁目11番 2号

(72) 発明者 大磯 昭二

埼玉県与野市上落合 6-8-25-202

(72) 発明者 石井 久美子

埼玉県川越市伊勢原町 4-10-5

(72) 発明者 松下 義昭

埼玉県浦和市大原 1-6-6

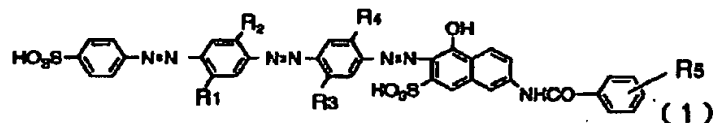
(54) 【発明の名称】 新規偏光膜

(57) 【要約】

【課題】 偏光性能及び耐久性に優れるとともに、可視光領域における色もれも少ない偏光膜の開発。

【解決手段】 遊離酸の形で下記式 (1)

【化1】



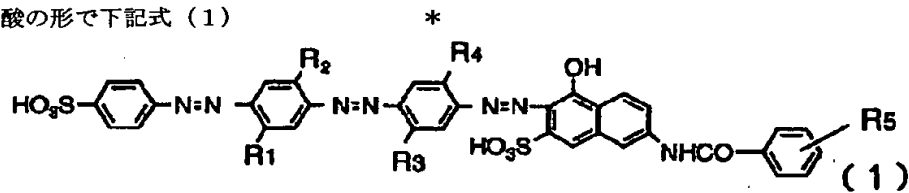
(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はメチル基又はメトキシ基を表す。但し、 R_1 、 R_3 は同じ基であり、 R_2 、 R_4 も同じ基である。また R_1 、 R_3 がメトキシ基の時には R_2 、 R_4 もメトキシ基である。 R_5 は水素原子、

ニトロ基又はアミノ基を表す。) で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料を有することを特徴とするポリビニルアルコール系偏光膜。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】遊離酸の形で下記式 (1)

* 【化 1】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はメチル基又はメトキシ基を表す。但し、 R_1 、 R_3 は同じ基であり、 R_2 、 R_4 も同じ基である。また R_1 、 R_3 がメトキシ基の時には R_2 、 R_4 もメトキシ基である。 R_5 は水素原子、ニトロ基又はアミノ基を表す。)で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料を有することを特徴とするポリビニルアルコール系偏光膜。

【請求項 2】さらに式 (1) で表される化合物以外の有機染料を少なくとも 1 種以上有することを特徴とする請求項 1 に記載のポリビニルアルコール系偏光膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なポリビニルアルコール系偏光膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光の透過・遮へい機能を有する偏光板は、光のスイッチング機能を有する液晶とともに液晶ディスプレイ (LCD) の基本的な構成要素である。この LCD の適用分野も初期の頃の電卓および時計等の小型機器から、ノートパソコン、ワープロ、液晶プロジェクタ、液晶テレビ、カーナビゲーションおよび屋内外の計測機器等の広範囲に広がり、使用条件も低温～高温、低湿度～高湿度の幅広い条件で使用されることから、偏光性能が高くかつ耐久性に優れた偏光板が求められている。

【0003】現在、偏光膜は延伸配向したポリビニルアルコール又はその誘導体のフィルムあるいは、ポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸又はポリビニルアルコール系フィルムの脱水によりポリエンを生成して配向せしめたポリエン系のフィルムなどの偏光基材に、偏光素子としてヨウ素や二色性染料を含有せしめて製造される。これらのうち、偏光素子としてヨウ素を用いたヨウ素系偏光膜は、初期偏光性能には優れたものの、水および熱に対して弱く、高温、高湿の状態では長時間使用する場合にはその耐久性に問題がある。耐久性を向上させるためにホルマリン、あるいはほう酸を含む水溶液で処理したり、また透湿度の低い高分子フィルムを保護膜として用いる方法などが考えられているが十分とはいえない。一方、偏光素子として二色性染料を用いた染料系偏光膜はヨウ素※

※系偏光膜に比べ、耐湿性および耐熱性は優れたものの、一般に初期偏光性能が十分ではない。

10 【0004】また、高分子フィルムに数種の二色性染料を吸着・配向させてなる中性色の偏光膜において、2枚の偏光膜をその配向方向が直交するように重ね合わせた状態 (直交位) で、可視光領域、特に 400～700 nm の波長領域における特定波長の光漏れ (色漏れ) があると、偏光膜を液晶パネルに装着したとき、暗状態において液晶表示の色相が変わってしまうことがある。そこで、偏光膜を液晶表示装置に装着したとき、暗状態において特定波長の色漏れによる液晶表示の変色を防止するためには、高分子フィルムに数種の二色性染料を吸着・配向させてなる中性色の偏光膜において、可視光領域、特に 400～700 nm の波長領域における直交位の透過率 (直交透過率) を一様に低くしなければならない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的の一つは、優れた偏光性能および耐湿性・耐熱性を有する高性能な偏光膜を提供することにある。本発明の別の目的は、かかる偏光膜を製造するのに適した化合物を提供することにある。さらに、本発明の他の目的は、高分子フィルムに二種類以上の二色性染料を吸着・配向せしめてなる中性色の偏光膜であって、可視光領域、特に 400～700 nm の波長領域における直交位の色もれがなく、優れた偏光性能及び耐湿性、耐熱性を有する高性能な偏光膜を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を進めた結果、特定の染料を含有する偏光膜が、優れた偏光性能及び耐湿性、耐熱性を有することを見だし、さらにはかかる特定の染料とともに、中性色を有する偏光膜とするための特定の選択された染料を含有させることにより、偏光性能及び耐久性に優れるとともに、可視光領域における色もれも少ない偏光膜が得られることを見だし、本発明を完成した。すなわち本発明は、

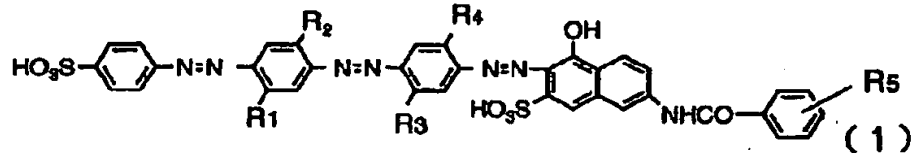
【0007】遊離酸の形で下記式 (1)

【0008】

【化 2】

3

4



【0009】(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はメチル基又はメトキシ基を表す。但し、 R_1 、 R_3 は同じ基であり、 R_2 、 R_4 も同じ基である。また R_1 、 R_3 がメトキシ基の時には R_2 、 R_4 もメトキシ基である。 R_5 は水素原子、ニトロ基又はアミノ基を表す。)で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料を有することを特徴とするポリビニルアルコール系偏光膜、(2)さらに式(1)で表される化合物以外の有機染料を少なくとも1種以上有することを特徴とする(1)に記載のポリビニルアルコール系偏光膜、に関する。

【0010】上記式(1)で表される水溶性染料またはその銅錯塩染料を一種以上含有してなる偏光膜は、偏光性能に優れ、しかも耐湿性、耐熱性に優れる特徴を有する。さらに上記式(1)で表される水溶性染料またはその銅錯塩染料を含有した偏光膜は別の有機染料を含有させることにより、偏光性能に優れ、しかも耐湿性、耐熱*

*性に優れた特徴を有する中性色(グレー)の偏光膜が得られる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の偏光膜は、式(1)で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料を少なくとも1種有する。式(1)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれメチル基、メトキシ基を表すが、 R_1 、 R_3 がメチル基を、 R_2 、 R_4 がメトキシ基のものが特に好ましい。また、式(1)において、 R_5 は水素、ニトロ基、アミノ基、であるが水素が特に好ましい。 R_5 の置換位置としては、 $-NHCO-$ 基に対してパラ位が特に好ましい。次に、本発明で使用する式(1)で表される水溶性染料の代表例を表1にあげる。

【0012】

【表1】

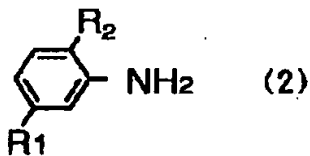
表1	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
No.					
1.	メチル	メトキシ	メチル	メトキシ	水素
2.	メチル	メトキシ	メチル	メトキシ	p-アミノ
3.	メトキシ	メトキシ	メトキシ	メトキシ	p-アミノ
4.	メチル	メチル	メチル	メチル	p-ニトロ

【0013】式(1)で表される水溶性染料は、通常のアゾ染料の製法に従い、公知のジアゾ化、カップリング法で容易に製造できる。即ち、スルファニル酸をジアゾ

※【0017】[式(3)において、 R_1 、 R_2 は前記と同じ意味を表す]で表されるモノアゾ化合物を製造し、これを再びジアゾ化し、式(4)

【0014】

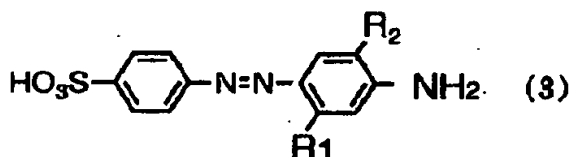
【化3】



【0015】[式(2)において、 R_1 、 R_2 は前記と同じ意味を表す]のアミノ化合物と常法によりカップリングさせて、式(3)

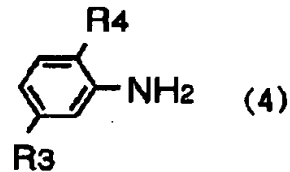
【0016】

【化4】



【0018】

【化5】

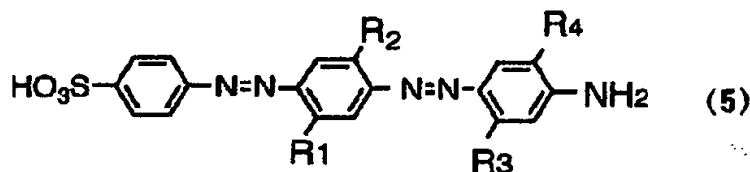


【0019】[式(4)において、 R_3 、 R_4 は前記と同じ意味を表す]のアミノ化合物と常法によりカップリングさせて、式(5)

【0020】

【化6】

※



【0021】〔式(5)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は前記と同じ意味を表す〕で表される、アミノ基をもったジスアゾ中間体を製造する。

【0022】これらの中間体の製造法においてジアゾ化法はジアゾ成分の塩酸、硫酸などの鉱酸水溶液またはけん濁液に亜硝酸ナトリウムなどの亜硝酸塩を混合するという順法によるか、あるいはジアゾ成分の中性もしくは弱アルカリ性の水溶液に亜硝酸塩を加えておき、これと鉱酸を混合するという逆法によってもよい。ジアゾ化の温度は、 $-10 \sim 40^\circ\text{C}$ が適当である。カップリングは、アミン類の塩酸、酢酸などの酸性水溶液と上記ジアゾ液を混合し中和してPH2～7にすればよい。カップ*

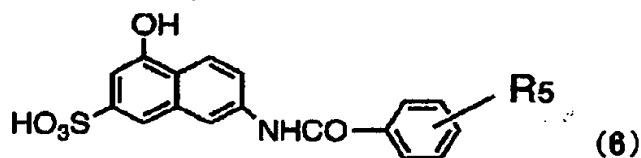
* リングの温度は $-10 \sim 40^\circ\text{C}$ が適当である。

【0023】カップリングして得られた式(3)および式(5)の化合物はそのままあるいは酸析や塩析により析出させ濾過して取り出すか、溶液またはけん濁液のまま次の工程へ進むこともできる。ジアゾニウム塩が難溶性でけん濁液となっている場合は濾過してプレスケーキとして次のジアゾ化工程で使うこともできる。

【0024】このようにして得た中間体の式(5)の化合物は上記と同様な公知の方法でジアゾ化し、下記式(6)

【0025】

【化7】



【0026】〔式(6)において、 R_5 は前記と同じ意味を表す〕で表される化合物とアルカリ性でカップリングさせれば式(1)の水溶性染料が得られる。

【0027】式(6)の化合物は、J酸を公知の方法で塩化ベンゾイルによりベンゾイル化すれば、 R_5 が水素である化合物が得られる。また R_5 がニトロ基である化合物はニトロ基で置換された塩化ベンゾイルを用いてベンゾイル化すれば得られる。さらに得られたニトロ化合物を公知の方法により還元すれば、 R_5 がアミノ基である化合物が得られる。式(1)の化合物のアゾ結合位置のオルト位に水酸基、メトキシ基がある場合には、更に硫酸銅等を用いて常法により銅化すれば、式(1)の化合物の銅錯体が得られる。もちろんこれ以外の製造ルートによっても式(1)で表される化合物を製造することができる。

【0028】式(1)で表される化合物は単独で使用する他、それら同士、あるいは他の色素と配合することにより、各種の色相を有する偏光素子または偏光板を製造することができる。配合する他の有機染料としては、本発明のトリスアゾ化合物の吸収波長領域と異なる波長領域に吸収特性を有する染料であって二色性の高いものであれば、いかなる染料であってもよく、例えばシー、アイ、ダイレクト、イエロー12、シー、アイ、ダイレクト、イエロー28、シー、アイ、ダイレクト、イエロー44、シー、アイ、ダイレクト、オレンジ26、シー、アイ、ダイレクト、オレンジ39、シー、アイ、ダイレクト、オレンジ107、シー、アイ、ダイレクト、

レッド 2、シー、アイ、ダイレクト、レッド 31、シー、アイ、ダイレクト、レッド 79、シー、アイ、ダイレクト、レッド 81、シー、アイ、ダイレクト、レッド 247、シー、アイ、ダイレクト、グリーン 80、シー、アイ、ダイレクト、グリーン 59および特開昭59-145255号、特開昭60-156759号、特開平3-12606号の各公報に記載された染料等が挙げられ、これらの色素は遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン類の塩として用いられる。

【0029】本発明の偏光膜は、式(1)で表されるトリスアゾ化合物からなる。あるいは、更に他の有機染料からなる二色性染料を、偏光膜材料である高分子フィルムに公知の方法で含有せしめることにより、製造することができる。式(1)で表されるトリスアゾ化合物に加えて前記の有機染料を少なくとも一種以上用いる場合、それぞれの配合割合は特に限定されるものではないが、一般的には、式(1)で表されるトリスアゾ化合物の重量を基準として、前記の有機染料の少なくとも一種以上の合計で0.1～10重量部の範囲で用いるのが好ましい。

【0030】このように構成した偏光膜は中性色を有し、可視光領域、特に400～700nmの波長領域において直交位の色もれがなく、偏光性能に優れ、さらに高温、高湿状態でも変色や偏光性能の低下を起さないという特徴を有する。

【0031】本発明の偏光膜に使用する基材(高分子フ

10

30

40

50

ィルム)は、ポリビニアルコールまたはその誘導体、これらのいずれかをエチレン、プロピレンのようなオレフィンや、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸のような不飽和カルボン酸などで変性したもの、EVA(エチレン/ビニルアセテート)樹脂、ケン化EVA樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂などからなるものが利用される。なかでも、ポリビニアルコールまたはその誘導体からなるフィルムが、染料の吸着性および配向性の点から、好適に用いられる。

【0032】このような高分子フィルムに二色性染料を含有せしめるにあたっては、通常、高分子フィルムを染色する方法が採用される。染色は、例えば次のように行われる。まず、二色性染料を水に溶解して染浴を調整する。染浴中の染料濃度は特に制限されないが、通常は0.001~10重量%程度の範囲から選択される。また、必要により染色助剤を用いてもよく、例えば、芒硝を1~10重量%程度の濃度で用いるのが好適である。このようにして調製した染浴に高分子フィルムを浸漬し、染色を行う。染色温度は、好ましくは40~80℃程度である。

【0033】二色性染料の配向は、高分子フィルムを延伸することによって行われる。延伸する方法としては、例えば湿式法、乾式法など、公知のいずれの方法を用いてもよい。高分子フィルムの延伸は、染色の前に行ってもよい。二色性染料を含有・配向せしめた高分子フィルムは、必要に応じて公知の方法によりホウ酸処理などの後処理が施される。このような後処理は、偏光膜の光線透過率および偏光度を向上させる目的で行われる。ホウ酸処理の条件は、用いる高分子フィルムの種類や用いる染料の種類によって異なるが、一般的にはホウ酸水溶液のホウ酸濃度を1~15重量%、好ましくは5~10重量%の範囲とし、処理は30~80℃、好ましくは40~75℃の温度範囲で行われる。更に必要に応じて、カチオン系高分子化合物を含む水溶液で、フィックス処理を併せて行ってもよい。

【0034】このようにして得られた染料系偏光膜は、その片面または両面に、光学的透明性および機械的強度に優れた保護膜を貼合して、偏光板とすることができる。保護膜を形成する材料は、従来から使用されているものでよく、例えば、セルロースアセテート系フィルムやアクリル系フィルムのほか、四フッ化エチレン/六フッ化プロピレン系共重合体のようなフッ素系フィルム、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂またはポリアミド系樹脂からなるフィルムが用いられる。

【0035】このようにして、高い偏光性能を有し、且つ耐湿性、耐熱性に優れた偏光膜を得ることができる。また式(1)で表されるトリスアゾ化合物と他の有機染料を併用することによって、耐湿性、耐熱性の優れた中性色の偏光膜を得ることができる。この場合、有機染料として前記した染料から一種以上を併用することによ

て、耐湿性、耐熱性に優れ、可視光領域における直交位での光もれの少ない偏光膜を得ることができる。

【0036】

【実施例】以下、合成例、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらは例示的なものであって、本発明をなんら限定するものではない。例中にある%および部は、特にことわらないかぎり重量基準である。

【0037】合成例1

スルファニル酸17.3部を水200部に分散させたのち、35%塩酸20.9部を加え、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、5℃で1時間攪拌する。そこへp-クレシジン13.7部を加え、5~10℃で2時間攪拌したのち、炭酸ナトリウムを加えてpH3とし、さらに攪拌してカップリング反応を完結させ、濾過して、モノアゾ化合物を得る。得られたモノアゾ化合物を水300部に分散させたのち、35%塩酸20.9部を、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、10~15℃で1時間攪拌してジアゾ化する。そこへp-クレシジン13.7部を加え、5~10℃で2時間攪拌したのち、炭酸ナトリウムを加えてpH3とし、さらに攪拌してカップリング反応を完結させ、濾過して、ジスアゾ化合物を得る。得られたジスアゾ化合物を水400部に分散させたのち、35%塩酸20.9部を、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、10~15℃で攪拌してジアゾ化する。

【0038】一方、J酸23.9部を水250部に加えて、炭酸ナトリウムで弱アルカリ性として溶解し、塩化ベンゾイル17.5部と炭酸ナトリウム7.0部の溶液を同時に加え反応させる。反応は終始中性~弱アルカリ性で行う。この反応液に先に得られたジスアゾ化合物のジアゾ化物を中性~弱アルカリ性を保って注入し、攪拌して、カップリング反応を完結させる。塩化ナトリウムで塩析し、濾過して化合物No.1のトリスアゾ化合物の水溶性染料を得た。

【0039】合成例2

合成例1で得られたトリスアゾ化合物を水500部に分散させ、結晶硫酸銅30部およびモノエタノールアミン30部を加えて95℃に加熱し、10時間反応させる。反応液に塩化ナトリウムを加えて塩析し、濾過して、化合物No.1のトリスアゾ化合物の水溶性銅錯塩染料を得た。

【0040】実施例1

合成例1で得られた化合物No.1のトリスアゾ化合物の水溶性染料の0.04%および芒硝0.3%の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75μmのポリビニアルコールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜は、最大吸収波長585nmであり、最大吸収波長における単板透過率43%における偏光率が99.7%であり、高

温、高温の状態でも長時間にわたって変色を示さなかった。

【0041】実施例2

合成例2で得られた化合物No. 1のトリスアゾ化合物の水溶性銅錯塩染料の0.04%および芒硝0.3%の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75μmのポリビニルアルコールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜は、最大吸収波長605nmであり、最大吸収波長にお

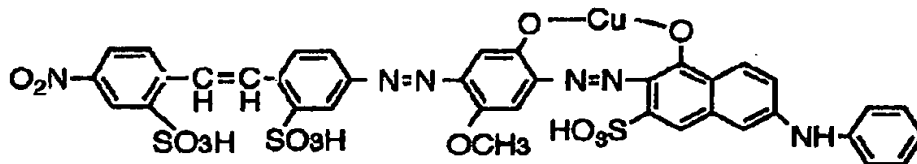
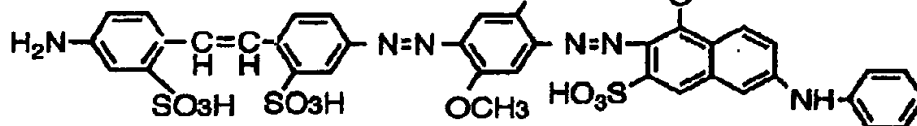
【0042】実施例3

合成例1と同様な方法を用いて得られた化合物No. 2のトリスアゾ化合物の水溶性染料を使用し、実施例1と同様な方法を用いて偏光膜を作成した。得られた偏光膜は、最大吸収波長585nmであり、最大吸収波長にお

【0043】実施例4

【0046】実施例6

実施例3で使用した化合物No. 2のトリスアゾ化合物の染料0.06%、シー・アイ・ダイレクト、オレンジ39を0.04%、シー・アイ・ダイレクト、レッド81を0.02%、特開昭60-156759号公報、実施例23において公開されている下記構造式で示される染料0.04%および芒硝を0.3%の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75μmのポリビニルアルコールを※



【0048】比較例1

実施例1において使用した化合物No. 1の水溶性染料の代わりに、特開平5-295281号公報、実施例1において公開されている下記構造式の染料を用いて、実施例1と同様にして中性色の偏光膜を得た。得られた偏★

* 合成例1と同様な方法を用いて得られた化合物No. 3のトリスアゾ化合物の水溶性染料を使用し、実施例1と同様な方法を用いて偏光膜を作成した。得られた偏光膜は、最大吸収波長600nmであり、最大吸収波長における単板透過率43%における偏光率が99.7%であり、高温、高温の状態でも長時間にわたって変色を示さなかった。

【0044】実施例5

合成例1で得られた化合物No. 1の染料0.06%、シー・アイ・ダイレクト、オレンジ39を0.04%、シー・アイ・ダイレクト、レッド81を0.02%、特開昭60-156759号公報、実施例38において公開されている下記構造式で示される染料0.04%および芒硝を0.3%の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75μmのポリビニルアルコールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して中性色の偏光膜を得た。得られた偏光膜は、単板透過率41%にお

【0045】

【化8】

※ 4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して中性色の偏光膜を得た。得られた偏光膜は、単板透過率41%における偏光率が99.9%であり、高温、高温の状態でも長時間にわたって変色を示さなかった。

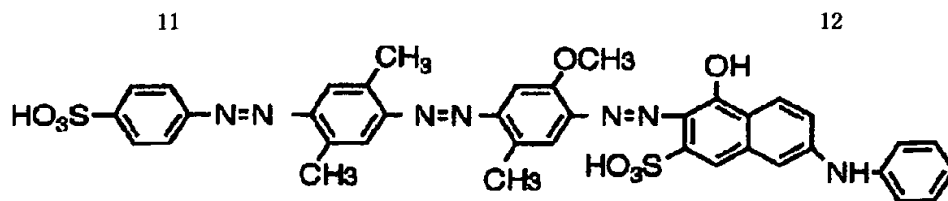
【0047】

【化9】

★ 光膜は、単板透過率40%における偏光率が98.7%であり、本発明の中性色の偏光膜より劣っていた。

【0049】

【化10】



【0050】

【発明の効果】本発明で使用するトリスアゾ化合物は、染料、特に偏光膜用の染料として有用である。そしてこの化合物を含有する偏光膜は、ヨウ素を用いた偏光膜に*

* 匹敵する高い偏光性能を有し、且つ耐久性にも優れるので、各種液晶表示体、なかでも高い偏光性能と耐久性を必要とする車載用途、各種環境で用いられる工業計器類の表示用途に好適である。